

Com. N° 4.734, 478

NAE 606/2000

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Off nl gungsschrift  
①1 DE 3523617 A1

⑤1 Int. Cl. 4:  
B01J 20/26  
D 21 H 3/80

②1 Aktenz icken: P 35 23 617.5  
②2 Anmeldetag: 2. 7. 85  
④3 Offenlegungstag: 23. 1. 86

Behördeneigentum

DE 3523617 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
02.07.84 JP 135 330/84 17.10.84 JP 216 358/84  
23.10.84 JP 221 325/84

⑦1 Anmelder:  
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Glaeser, J., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Kressin, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Tsubakimoto, Tsuneo; Shimomura, Tadao,  
Toyonaka, Osaka, JP; Irie, Yoshio, Nishinomiya,  
Hyogo, JP; Masuda, Yoshihiko, Suita, Osaka, JP;  
Kimura, Kazumasa, Osaka, JP; Hatsuda, Takumi,  
Suita, Osaka, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Wasserabsorbierendes Mittel

Die Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel auf Basis eines wasserabsorbierenden Harzpulvers, in dem die Molekularketten nahe ihrer Oberfläche vernetzt sind und wobei das Pulver erhältlich ist durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen eines Pulvers eines Carboxylgruppen enthaltenden wasserabsorbierenden Harzes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilpfropfpolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt eines Stärke-Acrylsäurepfropfpolymeren, einem Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylnitrilcopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylamidcopolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt der Polyacrylsäure und einem vernetzten Produkt einer teilweise neutralisierten Polyacrylsäure, mit 0,001 bis 10 Gew.-Teilen eines mehrwertigen Alkohols, 0,01 bis 8 Gew.-Teilen eines hydrophilen organischen Lösungsmittels und 0 bis 8 Gew.-Teilen Wasser, und Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur von wenigstens 90°C, um das wasserabsorbierende Harz mit dem mehrwertigen Alkohol umzusetzen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Mischung aus dem wasserabsorbierenden Mittel mit feinverteilter Kieselerde bzw. Siliciumdioxid, ein wasserabsorbierendes Mittel, das erhältlich ist durch Pulverisieren und Granulieren einer Mischung...

DE 3523617 A1

KOHLER GLAESER KRESSIN

Patentanwälte · European Patent Attorneys

3523617

MÜNCHEN  
DR. H.-R. KRESSIN

HAMBURG  
DIPL.-ING. J. GLAESER

DR. E. WIEGAND (1932-1980)  
DIPL.-ING. W. NIEMANN (1937-1982)  
DR. M. KOHLER (1965-1984)

KANZLEI / OFFICE:  
HERZOG-WILHELM-STR. 16  
D-8000 MÜNCHEN 2

W. 44 729/85 23/RS

2. Juli 1985

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.

O s a k a (Japan)

Wasserabsorbierendes Mittel

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel auf Basis eines wasserab-  
sorbierenden Harzpulvers mit Molekularketten, die nahe der  
5 Oberfläche vernetzt sind, erhältlich durch Vermischen von  
100 Gew.-Teilen eines Pulvers eines carboxylhaltigen was-  
serabsorbierenden Harzes, ausgewählt aus der Gruppe, be-  
stehend aus einem Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitril-  
pfropfpolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt  
10 eines Stärke-Acrylsäurepfropfpolymeren, einem Verseifungs-  
produkt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren, einem  
Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, einem vernetzten

Telefon  
Telephone  
(089) 55 54 76/7

Fernschreiber  
Telex  
529068 KARP

Telekopierer  
Facsimile  
(089) 59 56 91

Postgiro München  
Kto.-Nr. 160954-804  
BLZ 700 100 80

Deutsche Bank München  
Kto.-Nr. 2825586  
BLZ 700 700 10

Bayer. Vereinsbank München  
Kto.-Nr. 966012  
BLZ 700 202 70

Produkt eines Hydrolysats eines Acrylnitrilcopolymeren,  
einem Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren, einem ver-  
netzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylamidcopoly-  
meren, einem teilweise neutralisierten Produkt der Poly-  
5 acrylsäure und einem vernetzten Produkt der teilweise  
neutralisierten Polyacrylsäure, mit 0,001 bis 10 Gew.-Teil-  
len eines mehrwertigen Alkohols, 0,01 bis 8 Gew.-Teilen  
eines hydrophilen organischen Lösungsmittels und 0 bis 8  
Gew.-Teilen Wasser, und Erwärmen der Mischung auf wenig-  
10 stens 90 °C, um das wasserabsorbierende Harzpulver mit dem  
mehrwertigen Alkohol umzusetzen.

2. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß der  
15 Anteil an Wasser bei 0 bis 5 Gew.-Teilen liegt.

3. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß der  
Anteil an Wasser bei 0,5 bis 4 Gew.-Teilen liegt.  
20

4. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende  
Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das er-  
25 hältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen  
eines Monomers vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammen-  
setzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-%  
Alkalimetallacrylat mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines ver-  
netzbaaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomer-  
30 konzentration von wenigstens 20 Gew.%, und Trocknen in  
der Wärme des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Poly-  
meren.

ORIGINAL INSPECTED

5. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das wasserabsorbierende Harzpulver eine solche Teilchengröße besitzt, daß der Anteil der Teilchen mit einer  
5 Teilchengröße von 0,074 mm und darunter nicht mehr als 50 Gew.% beträgt.
6. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es  
10 auf 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels zusätzlich 0,01 bis 10 Gew.-Teile feinverteilte Kieselerde bzw. Siliciumdioxid enthält.
7. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 6,  
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Anteil an Wasser bei 0 bis 5 Gew.-Teilen liegt.
8. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  
20 Anteil an Wasser bei 0,5 bis 4 Gew.-Teilen liegt.
9. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz  
25 ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkalimetallacrylats mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines ver-  
30 netzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenigstens 20 Gew.% und anschließender Wärmetrocknung des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymeren.

10. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
6 bis 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das wasserabsorbierende Harzpulver eine solche Teilchen-  
größe aufweist, daß der Anteil der Teilchen mit einem Durchmes-  
5 ser von 0,074 mm und darunter nicht größer als 50 Gew.% ist.
11. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, erhält-  
lich durch Verrühren des wasserabsorbierenden Mittels mit  
einer wäßrigen Flüssigkeit, Pulverisierung und Granulie-  
10 rung der erhaltenen Mischung.
12. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 11,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es er-  
hältlich ist durch Verrühren der Mischung mit einem Hochge-  
15 schwindigkeitsmischer vom Schaufeltyp.
13. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 11, erhält-  
lich durch Verrühren der Mischung mittels eines Granula-  
tors vom Hochgeschwindigkeitstyp, eines Trommelgranula-  
20 tors oder eines Gasstrommischers, und Zugabe der wäßrigen  
Flüssigkeit in Form von feinen Flüssigkeitströpfchen mit  
einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 600  $\mu$ m.
14. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 13,  
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die  
wäßrige Flüssigkeit zugegeben wird als Tropfen mit einem  
Teilchendurchmesser von nicht mehr als 300  $\mu$ m.
15. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
30 11 bis 14, erhältlich durch Zugabe von 1 bis 30 Teilen einer  
wäßrigen Flüssigkeit zu 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbie-  
renden Harzes.
16. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
35 1 bis 15, erhältlich durch Zugabe von 0 bis 5 Gew.-Teilen  
Wasser.

17. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 16, erhältlich durch Zugabe von 0,5 bis 4 Gew.-Teilen Wasser.
- 5 18. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhält-  
10 lich ist durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% Alkalimetallacrylat mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetz-  
15 trocknung des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymeren.
19. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 18, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
20 daß in dem wasserabsorbierenden Harzpulver die Teilchen in einer Teilchengröße von 0,074 mm und weniger in einer Menge von nicht mehr als 50 Gew.% vorliegen.
20. Wasserabsorbierendes Mittel, erhältlich durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Mittels nach Anspruch 11, mit 0,01 bis 10 Gew.-Teilen  
25 feinverteilter Kieselsäure bzw. Siliciumdioxid.
21. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 20, erhält-  
30 lich durch Zusatz von 0 bis 5 Gew.-Teilen Wasser.
22. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 21, erhältlich durch Zusatz von 0,5 bis 4 Gew.-Teilen Wasser.

23. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
20 bis 22, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das Carboxylgruppen enthaltende wasserabsorbierende Harz  
ein Polymer vom Alkalimetallacrylattyp ist, das erhältlich ist  
5 durch Copolymerisation von 100 Gew.-Teilen eines Monomeren  
vom Acrylsäuresalztyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50  
Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% eines Alkalimetall-  
acrylats mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren  
in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration von wenig-  
10 stens 20 Gew.%, und anschließender Wärmetrocknung des erhal-  
tenen gelförmigen wasserhaltigen Polymeren.

24. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der Ansprüche  
20 bis 23, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß  
15 das wasserabsorbierende Harzpulver ein solches ist, bei dem  
die Teilchengröße von 0,074 mm und darunter nicht mehr als  
50 Gew.% beträgt.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel, insbesondere ein wasserabsorbierendes Mittel, das keinen  
5 bemerkenswerten Abfall in der Fließfähigkeit aufweist durch Feuchtigkeitsabsorption, nicht zusammenbackt, sehr gut handhabbar ist, nur einen kleinen Anteil feiner Partikel enthält, eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung aufweist, so daß es weder einen Gewichtsabfall zeigt  
10 noch eine Verschmutzung der Umwelt verursacht durch Staubaufanfall, bei Kontakt mit einer wäßrigen Substanz diese zu einem hohen Ausmaß absorbiert, und das eine hohe Wasserremanenz selbst unter Druck aufweist.

15 Es sind Versuche durchgeführt worden für die Verwendung eines wasserabsorbierenden Harzes als Komponente für sanitäre Materialien, die geeignet sind, die Körperflüssigkeiten zu absorbieren, z.B. für Damenbinden und Papierwindeln.

20 Die bekannten wasserabsorbierenden Harze haben den Nachteil, daß deren Geschwindigkeit für die Absorption von Wasser geringer ist als die von baumwollartigen Pulpen oder Papier. Wenn z.B. ein bekanntes wasserabsorbierendes  
25 Harz eingearbeitet wird in eine Papierwindel, dann ist die Menge des von der Papierwindel absorbierten Wassers relativ gering, und zwar kurz nach der Zeit der Urinabsonderung, und dies ist unangenehm für den Benutzer aufgrund der Tatsache, daß die Haut mit dem Urin in Kontakt kommt, und  
30 außerdem wird eine zu lange Zeit benötigt, um den Urin aufzutrocknen. Es sind daher verschiedene Versuche unternommen worden, die Absorptionsgeschwindigkeit für Wasser zu erhöhen.



Es sind z.B. Versuche durchgeführt worden, um die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzes zu erhöhen durch Reduktion seines Teilchendurchmessers oder durch Granulierung des Harzes oder durch Umwandlung in eine schuppenförmige Form. Es ist jedoch festgestellt worden, daß, wenn der Teilchendurchmesser des wasserabsorbierenden Harzes verringert wird, das Harz "Fischaugen" beim Kontakt mit Urin bildet, was zu einer Verzögerung der Absorptionsgeschwindigkeit für das Wasser führt. Wenn das wasserabsorbierende Harz granuliert wird, dann bildet das einzelne Teilchen ein Einzelfischaugen und die Geschwindigkeit der Wasserabsorption wird dadurch verringert. Bei Umwandlung des wasserabsorbierenden Harzes in eine schuppenförmige Form wird die Geschwindigkeit der Wasserabsorption erhöht, aber auch hier ist diese noch unzureichend. Außerdem liegt auch in dem Verfahren zur Umwandlung des Harzes in eine Schuppenform eine Beschränkung. Ein schuppenartiges Produkt kann z.B. erhalten werden durch Trocknung des wasserabsorbierenden Harzes auf einem Trommeltrockner. Um jedoch die Trocknung auf einem Trommeltrockner durchzuführen, muß das Material, das getrocknet werden soll, in Form einer viskosen Flüssigkeit vorliegen, die an der Trommel haftet. Ein gelförmiges Material kann jedoch nicht auf der Trommel getrocknet werden. Damit besteht die Beeinträchtigung im Polymerisationsschritt z.B. darin, daß während dieser Stufe ein flüssiges Polymer hergestellt werden muß. Außerdem haben Schuppen den Nachteil, daß sie voluminös sind, und daher werden große Vorrichtungen für den Transport und die Lagerung dieses Materials benötigt, was wiederum unökonomisch ist.

30

Da viele bekannte wasserabsorbierende Harze eine große Menge an Feinpartikeln mit einem Durchmesser von 0,147 mm und darunter enthalten, ergeben sich verschiedene Probleme bei der Handhabung des Harzes. So tendieren diese Harze z.B. zur Ent-

35

wicklung von Staub, der die Atmosphäre am Arbeitsplatz verschmutzt oder das Gewicht der Harze herabsetzt. Diese Materialien weisen außerdem eine schlechte Mischbarkeit und Dispergierbarkeit mit anderen Materialien auf. Sie  
5 tendieren zur Bildung von Fischeugen beim Kontakt mit einer Flüssigkeit. Da diese Harzpulver eine schlechte Fließfähigkeit aufweisen, tendieren sie dazu, in dem Trichtertrockner Brücken zu bilden oder überzulaufen.

- 10 Die bekannten wasserabsorbierenden Harze weisen außerdem eine schlechte Handhabbarkeit auf, weil sie nach der Feuchtigkeitsabsorption dazu neigen, ihre Fließfähigkeit zu verringern oder zusammenzubacken, oder das Pulver nicht gleichmäßig verteilt werden kann bei der Herstellung  
15 von z.B. eines Absorptionsbahnenmaterials, oder das Pulver am Trichter oder an der Formungsmaschine kleben bleibt.

Es wurden daher umfangreiche Versuche durchgeführt, um die oben angegebenen Probleme, die sich bei üblichen wasserabsorbierenden Harzen ergeben, zu lösen. Es wurde gefunden, daß durch die Vernetzung der Oberflächenschicht eines speziellen wasserabsorbierenden Harzes, das eine Carboxylgruppe enthält mit einem mehrwertigen Alkohol, ein wasserabsorbierendes Harz erhalten werden konnte, das  
20 keine bemerkenswerte Abnahme hinsichtlich der Fließfähigkeit aufweist und bei Feuchtigkeitsaufnahme nicht zusammenbackt, das eine sehr gute Handhabbarkeit aufweist, einen geringen Anteil an feinen Teilchen besitzt, eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung aufweist und das keine be-  
25 merkwürdige Abnahme des Gewichts aufweist oder eine Verschmutzung der Umwelt aufgrund von Staubauffall verursacht.  
30

Es wird daher ein wasserabsorbierendes Mittel gewünscht mit einer sehr hohen Wasserabsorptionsgeschwindigkeit, und das

außerdem eine sehr gute Wasserrückhalteeigenschaft unter Druckbedingungen aufweist.

Das gewünschte wasserabsorbierende Mittel soll außerdem  
5 keine bemerkenswerte Abnahme hinsichtlich der Fließfähigkeit aufweisen und bei Feuchtigkeitsaufnahme nicht zusammenbacken, so daß eine sehr gute Handhabbarkeit gegeben ist. Es soll weiterhin nur einen geringen Anteil an feinen Teilchen und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung  
10 aufweisen. Es soll keine Abnahme hinsichtlich des Gewichts aufweisen noch die Umwelt aufgrund von Staubauffall verschmutzen, eine hohe Wasserabsorptionsgeschwindigkeit und eine hohe Wasserrückhaltekraft unter Druckbedingungen aufweisen.

15

Die Aufgabe wird gelöst durch ein wasserabsorbierendes Mittel (I), das ein wasserabsorbierendes Harzpulver mit den Merkmalen des Anspruchs 1 enthält.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein wasserabsorbierendes Harz (II), das erhalten wird durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Mittels (I) nach Anspruch 1 mit 0,01 bis 10 Gew.-Teilen feinverteilter Kieselerde bzw. Siliciumdioxid.

25

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein wasserabsorbierendes Mittel (III), das erhältlich ist durch Zugabe einer wäßrigen Flüssigkeit zu dem erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittel (I), anschließendem Rühren der  
30 Mischung und Pulverisieren und Granulieren der Mischung, und ein wasserabsorbierendes Mittel (IV), das erhalten wird durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Harzes (III) mit 0,01 bis 10 Gew.-Teilen feinverteilter Kieselerde bzw. Siliciumdioxid.

35

Das wasserabsorbierende Harz gemäß der Erfindung ist ein Carboxylgruppen enthaltendes Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilpfropfpolymeren, einem teilweise neutralisierten  
5 Produkts eines Stärke-Acrylsäurepfropfpolymeren, einem Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylnitrilcopolymeren, einem Hydrolysat eines Acrylamidco-  
10 polymeren, einem vernetzten Produkt eines Hydrolysats eines Acrylamidcopolymeren, einem teilweise neutralisierten Produkt einer Polyacrylsäure und einem vernetzten Produkt einer teilweise neutralisierten Polyacrylsäure. Diese wasserabsorbierenden Harze sind bekannt. So ist z.B.  
15 das Hydrolysat eines Stärke-Acrylnitrilpfropfpolymeren beschrieben in US-PS 3 661 815, das Neutralisationsprodukt eines Stärke-Acrylsäurepfropfpolymeren in US-PS 4 076 663, das Verseifungsprodukt eines Vinylacetat-Acrylsäureestercopolymeren in JP-OS 14 689/1977, das  
20 Hydrolysat eines Acrylnitrilcopolymeren und das Hydrolysat eines Acrylamidcopolymeren in JP-PS 15 959/1978, die vernetzten Produkte dieser Hydrolysate und ein selbsthärtendes Poly(natriumacrylat), erhältlich durch Inversionsphasensuspensionspolymerisation, in US-PS 4 093 776  
25 und das vernetzte Produkt einer teilweise neutralisierten Polyacrylsäure in JP-PS 84 304/1980.

Besonders bevorzugt von diesen wasserabsorbierenden Harzen sind die Polymeren vom Alkalimetallacrylattyp, die  
30 erhältlich sind durch Copolymerisation von 100 Teilen eines Monomers vom Acrylsäuretyp, das sich zusammensetzt aus 1 bis 50 Mol-% Acrylsäure und 50 bis 99 Mol-% Alkalimetallacrylat mit 0 bis 5 Gew.-Teilen eines vernetzbaren Monomeren in wäßriger Lösung in einer Monomerkonzentration

von wenigstens 20 Gew.-Teilen und anschließender Trocknung des erhaltenen gelförmigen wasserhaltigen Polymers durch Erwärmen.

- 5 Es gibt keine Beschränkung hinsichtlich der Menge der Carboxylgruppen des wasserabsorbierenden Harzes. Vorzugsweise sind jedoch wenigstens 0,01 Äquivalente der Carboxylgruppen auf 100 g des wasserabsorbierenden Wassers vorhanden. Im Fall der teilweise neutralisierten Poly-  
10 acrylsäure liegt der nichtneutralisierte Anteil vorzugsweise bei 1 bis 50 Mol-%.

- Die Form des Pulvers der wasserabsorbierenden Harze ist nicht beschränkt. Beispielsweise kann das Pulver als Pul-  
15 ver mit kugelförmigen Teilchen vorliegen, die erhältlich sind durch Inversionsphasensuspensionspolymerisation, als schuppenförmiges Pulver, das erhalten wird durch Trommel-trocknung, oder als Pulver mit unregelmäßiger Form, das erhalten wird durch Pulverisieren der Harzmasse.

- 20 Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Harzpulver besitzt vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung mit einem Anteil von Feinteilchen mit einem Durchmesser von 0,074 mm und darunter von weniger als 50 Gew.%. Falls dieser Anteil  
25 50 Gew.% überschreitet, ist die gleichmäßige Verteilung des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche des wasserabsorbierenden Harzpulvers schwierig. Insbesondere kommt es dann, wenn ein großer Anteil an feinen Partikeln vorliegt, dazu, daß der mehrwertige Alkohol in die zentra-  
30 len Teile der Teilchen des wasserabsorbierenden Harzes eindringt und so der Anteil der Teilchen, in denen eine Vernetzungsreaktion mit dem mehrwertigen Alkohol stattfand, in Richtung der zentralen Teile der Teilchen zunimmt. Dadurch werden die Eigenschaften des wasserabsorbierenden

35

Harzes beeinträchtigt.

Der mehrwertige Alkohol ist ein Alkohol mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül. Der erfindungsgemäß  
5 einsetzbare mehrwertige Alkohol ist zum Beispiel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-oxypropylenblockcopolymer,  
10 Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit.

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten mehrwertigen Alkohols liegt bei 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzpulvers. Innerhalb dieses Bereiches ist ein wasserabsorbierendes Mittel erhältlich mit einer hohen Wasserabsorptionsgeschwindigkeit. Wenn die Menge 10 Gew.-Teile überschreitet, wird das Produkt unwirtschaftlich, und auch der Anteil an wasserabsorbierendem Harz wird herabgesetzt, und die Menge des absorbierten Wassers nimmt ab. Wenn die Menge des mehrwertigen Alkohols weniger als 0,001 Gew.-Teil beträgt, kommt es nicht zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserabsorption,  
20 und zwar selbst dann nicht, wenn das Mittel einer langzeitigen Erwärmungsbehandlung unterzogen worden ist.

Das hydrophile organische Lösungsmittel, das erfindungsgemäß eingesetzt wird, hat die Funktion, die gleichmäßige  
30 Dispersion des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche des wasserlöslichen Harzpulvers und die Penetration des Alkohols in die Umgebung der Oberfläche zu verbessern. Als hydrophiles organisches Lösungsmittel kann jedes organische hydrophile Lösungsmittel verwendet werden,

- das gleichmäßig gemischt werden kann mit Alkoholen und das keine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des wasserlöslichen Harzes ausübt. Geeignete Beispiele für derartige Lösungsmittel sind niedrige Alkohole, z.B.
- 5 Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol und t-Butylalkohol; Ketone, z.B. Aceton; Äther, z.B. Dioxan und Tetrahydrofuran; Amide, z.B. N,N-Dimethylformamid; und Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid. Hinsichtlich der Si-
- 10 cherheit und der Wirtschaftlichkeit werden vorzugsweise niedrige Alkohole mit einem niedrigen Siedepunkt, Ketone und Äther verwendet. Die optimale Menge des zugesetzten hydrophilen organischen Lösungsmittels variiert in Ab-
- 15 hängigkeit vom Typ oder Teilchengröße des wasserabsorbierenden Harzpulvers, und liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, vorzugsweise bei 0,1 bis 6 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des wasserabsorbierenden Harzpulvers. Wenn man mehr als 8 Gew.-Teile verwendet, wird das Mischen und die Wärmebehandlung zeitraubend. Auf der anderen Sei-
- 20 te ist festzustellen, daß keine Wirkung durch die Zugabe des Lösungsmittels festgestellt wird, wenn die Menge des hydrophilen organischen Lösungsmittels bei weniger als 0,01 Gew.-Teil liegt.
- 25 Um die Penetration des mehrwertigen Alkohols in die Umgebung der Oberfläche der wasserlöslichen Harzteilchen zu verbessern, kann Wasser zusammen mit dem Alkohol verwendet werden. Die Menge des Wassers liegt dann bei 0 bis 8 Gew.-Teilen, vorzugsweise bei 0 bis 5 Gew.-Teilen, vor-
- 30 teilhafterweise bei 0,5 bis 4 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Pulvers. Wenn die Menge des verwendeten Wassers 8 Gew.-Teile überschreitet, ist das Vermischen und Erwärmen zeitraubend, und die Dispersion des mehrwertigen Alkohols über die Oberfläche der wasser-

absorbierenden Harzpulverteilchen wird ungleichmäßig. Außerdem kann es dazu kommen, daß das Wasser zusammen mit dem Alkohol in die inneren Teile der wasserabsorbierenden Harzteilchen eindringt und die Vernetzungsreaktion mit dem mehrwertigen Alkohol bis in das Zentrum der Teilchen vordringt. Auf diese Weise wird die Leistungsfähigkeit des wasserabsorbierenden Harzes verringert.

- 5
- 10 Allgemein wird das Vermischen des wasserabsorbierenden Harzpulvers mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser gemäß der Erfindung durchgeführt durch Verrühren des wasserabsorbierenden Harzpulvers, während eine Mischung
- 15 des mehrwertigen Alkohols und des hydrophilen organischen Lösungsmittels oder eine Mischung des mehrwertigen Alkohols des hydrophilen organischen Lösungsmittels und Wasser aufgesprüht oder tropfenweise auf das wasserabsorbierende Harzpulver aufgebracht wird. Für das
- 20 gleichmäßige Vermischen werden Mischer mit hohen Mischgeschwindigkeiten eingesetzt und es können auch übliche Mischer oder Kneter verwendet werden, z.B. Zylindermischer, Doppelkegelmischer, Mischer vom V-Typ, Bandmischer, Schraubenmischer, fluidisierende Mischer, Mischer mit rotierenden Scheiben, Gasstrommischer, Doppelarmkneter, Innenmischer, Müllerkneter, Walzenmischer
- 25 und Schraubenextruder.

Die Mischung, die erhalten wird durch Vermischen des

30 wasserabsorbierenden Harzes mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser, wird dann erwärmt unter Verwendung eines üblichen Trockners oder eines Wärmeofens, z.B. mittels eines mit Rillen versehenen Rührtrockners,



eines sich drehenden Trockners, eines Scheibentrockners, eines Knetttrockners, eines Fließbettrockners, eines Schnelltrockners und eines Infrarottrockners. Die Erwärmungstemperatur liegt wenigstens bei 90 °C, vorzugsweise 150 bis 250 °C. Wenn die Temperatur unterhalb von 90 °C liegt, wird eine zu lange Trocknungszeit benötigt, was unwirtschaftlich ist. Mit gewissen Arten oder Mengen des mehrwertigen Alkohols bildet sich die Vernetzungsreaktion manchmal nicht in dem gewünschten Ausmaß für die Ausbildung der erfindungsgemäß gewünschten Wirkung aus. Bei Einstellung der Erwärmungstemperatur auf einen Bereich von 150 bis 250 °C kommt es zu einer Vernetzungsreaktion in einem ausreichenden Ausmaß für die Ausbildung des erfindungsgemäßen Effekts, und zwar innerhalb einer kurzen Zeitperiode ohne die Wahrscheinlichkeit der Verfärbung oder des Abbaus des wasserabsorbierenden Harzes. Bei einigen Arten des wasserabsorbierenden Harzes kommt es bei Temperaturen oberhalb von 250 °C zu einem Wärmeabbau.

Das so erhaltene wasserabsorbierende Mittel (I) hat verschiedene Vorteile gegenüber den bekannten wasserabsorbierenden Harzen. Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel (I) kann mit niedrigen Kosten und in einfacher großtechnischer Weise hergestellt werden durch Mischen des wasserabsorbierenden Harzpulvers mit dem mehrwertigen Alkohol und dem hydrophilen organischen Lösungsmittel mit oder ohne Wasser, wobei das wasserabsorbierende Harzpulver in wirksamer Weise mit dem mehrwertigen Alkohol reagiert. Das erfindungsgemäße Mittel besitzt eine höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit als übliche wasserabsorbierende Harze, ohne daß dabei die sogenannten "Fischaugen" mit dem Pulver gebildet werden, und das Mittel weist außerdem eine höhere Wasser-

35

rückhaltekraft selbst unter Druckeinwirkung auf.

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein wasserabsorbierendes Mittel (II) erhalten
- 5 durch Vermischen des wasserabsorbierenden Mittels (I), das die bevorzugt guten Eigenschaften aufweist, mit einem feinverteilten Siliciumdioxid bzw. Kieselerde. Das wasserabsorbierende Mittel (II) zeigt keinen bemerkenswerten Abfall hinsichtlich der Fließfähigkeit
- 10 und backt auch nicht zusammen durch die Absorption von Feuchtigkeit, und ist besonders gut handhabbar. Das Mittel (II) weist auch die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I) auf.
- 15 Bei dem feinverteilten Siliciumdioxid handelt es sich um Siliciumdioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 10 µm als Hauptkomponente, insbesondere um das handelsübliche Aerosil 200 oder "CARPLEX<sup>®</sup> 67".
- 20 Die Menge des mitverwendeten feinverteilten Siliciumdioxids liegt bei 0,01 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels (I). Wenn die Menge weniger als 0,01 Gew.-Teil beträgt, wird keine
- 25 Wirkung durch das hinzugegebene Siliciumdioxid erreicht. Wenn die zugegebene Menge 10 Gew.-Teile überschreitet, wird ebenfalls keine Wirkung entsprechend der verwendeten Menge erreicht, und außerdem ist eine solche Menge unwirtschaftlich.
- 30 Für die Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels (II) durch Vermischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit feinverteilter Kieselsäure können übliche Mischverfahren und Vorrichtungen verwendet werden. Die Mischverfahren

und die Vorrichtungen sind nicht eingeschränkt.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann ein wasserabsorbierendes Mittel (III)
- 5 erhalten werden durch Zugabe einer wäßrigen Flüssigkeit zu dem wasserabsorbierenden Mittel (I), wobei die Mischung gerührt und dann pulverisiert und granuliert wird. Das wasserabsorbierende Mittel (III) besitzt nur kleine Anteile an feinen Partikeln und
- 10 eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung, zeigt keinen Abfall im Gewicht und verschmutzt nicht die Umwelt durch Staubbildung. Auch diese Ausführungsform des Mittels besitzt die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I).
- 15
- Als wäßrige Flüssigkeit wird Wasser allein oder eine Mischung von Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel verwendet. Der Anteil an Wasser in der Mischung liegt vorzugsweise bei wenigstens 50
- 20 Gew.%. Beispiele für wassermischbare organische Lösungsmittel sind niedrige Alkohole, niedrige Glykole, Monoäther des Ethylenglykols mit niedrigen Alkoholen, Glycerin und Aceton.
- 25 Es kann auch eine Mischung von Wasser oder die obige Mischung mit anderen Verbindungen oder mit einer Mischung von Verbindungen verwendet werden. Geeignete Beispiele dafür sind desodorisierende Mittel, Pflanzenwuchshilfsmittel und wasserlösliche Polymere, die in
- 30 Wasser oder in der Mischung löslich sind.

Beispiele für desodorisierende Mittel schließen ein Pflanzenextrakte der Familie camellia, die Flavonole oder Flavonole als desodorisierende Bestandteile ent-

halten, oder Blattalkohole. Diese Materialien zeigen eine sehr gute desodorisierende Wirkung, wenn das erhaltene wasserabsorbierende Mittel verwendet wird in sanitären Artikeln, z.B. in Damenbinden oder Papier-  
5 windeln.

Beispiele für Pflanzenwuchshilfsmittel schließen ein Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle, die wirksam ist für das Wachstum der Pflanzenwurzeln, und Verbindungen, die Stickstoff, Phosphor oder Kalium enthalten, 10 z.B. Ammoniumnitrat, Harnstoff und Kaliumphosphat, die als Düngemittel für die Pflanzen wirken. Das wasserabsorbierende Mittel (III), das ein solches Pflanzenwuchshilfsmittel enthält, zeigt einen sehr guten Effekt hinsichtlich der Förderung des Pflanzenwachstums, wenn es 15 verwendet wird als Wasserspeichermittel in der Landwirtschaft und Gartenbau.

Beispiele für wasserlösliche Polymere schließen ein Poly- 20 acrylsäure, Poly(alkalimetallacrylate), Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyethylenglykol und Polyvinylalkohol. Die Verwendung dieser wasserlöslichen Polymere kann gewünschtenfalls die mechanische Festigkeit des erhaltenen Granulats erhöhen und erleichtert 25 die Handhabbarkeit des wasserabsorbierenden Mittels (III). Wenn die Konzentration des wasserlöslichen Polymeren zu hoch ist, wird die Viskosität der wäßrigen Flüssigkeit zu hoch, und dann wird es schwierig, die wäßrige Flüssigkeit herzustellen und zu transportieren. Die Konzentra- 30 tion des wasserlöslichen Polymeren liegt üblicherweise nicht oberhalb von 10 Gew.-%.

Die Menge der wäßrigen Flüssigkeit liegt bei 1 bis 30 Gew.-Teilen pro 100 Gewichtsteile des wasserabsorbieren-

den Mittels (I). Wenn die Menge geringer ist als 1 Gew.-  
Teil, dann wird die Granulation manchmal unzureichend.  
Wenn die Menge 30 Gew.-Teile übersteigt, dann tendiert  
das Granulat dazu, Teilchen mit einem unerwünscht großen  
5 Teilchendurchmesser zu bilden.

Die bevorzugte Vorrichtung für das Rühren und Mischen  
des wasserabsorbierenden Mittels (I) und der wäßrigen  
Flüssigkeit ist ein Mischer vom Hochgeschwindigkeits-  
10 Rotationsschaufeltyp. Dieser Mischertyp ist ein Mischer,  
bestehend aus einem zylindrischen Gefäß und einem Rotor,  
der ausgerüstet ist mit mehreren Schaufeln und der ge-  
eignet ist, mit einer hohen Geschwindigkeit zu rotieren.  
Dieser Mischer mischt oder dispergiert wenigstens zwei  
15 Pulvertypen oder ein Pulver mit oder in einer Flüssig-  
keit.

Das wasserabsorbierende Mittel (I) und die wäßrige Flüs-  
sigkeit können miteinander vermischt werden in kontinuier-  
20 licher Weise oder absatzweise, wobei das wasserabsor-  
bierende Mittel (I) und die wäßrige Flüssigkeit in das  
zylindrische Gefäß gegeben werden, das ausgerüstet ist  
mit den Hochgeschwindigkeitsschaufeln. Das Gemisch wird  
in kontinuierlicher Weise oder absatzweise aus dem Misch-  
25 gefäß herausgenommen. Das Ausmaß des Vermischens kann  
frei bestimmt werden durch Einstellung der Menge der hin-  
zugegebenen Materialien. Im allgemeinen kann das Mischen  
in einfacher Weise erreicht werden, und zwar auch dann,  
wenn eine Kombination des absorbierenden Mittels (I) und  
30 der wäßrigen Flüssigkeit, die nur schwierig in gleich-  
mäßiger Form mischbar sind, verwendet werden.

Gemäß einem weiteren bevorzugten Verfahren für das Mischen  
des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit der wäßrigen

Flüssigkeit wird die wäßrige Flüssigkeit in Form von feinen Flüssigkeitstropfen zu dem wasserabsorbierenden Mittel (I) gegeben unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeits-Rührgranulators, eines Trommelgranulators oder  
5 eines Luftstrommischers, und dann wird die Mischung in diesen Mischern gerührt.

Als Hochgeschwindigkeits-Rührgranulatoren kommen Granuliertorrichtungen infrage mit einer sich drehenden Schau-  
10 fel im Bodenteil des Rührtanks. Solche Granuliertorrichtungen sind z.B. im Handel erhältlich als Henschel-Mischer, New Speed-Kneter und Heavy Duty Matrix. Der Trommelgranulator besteht aus einer Vorrichtung, welche das Pulver durch Rotation oder Vibration des Behälters umwälzt. Zu  
15 solchen Vorrichtungen gehören z.B. Granuliertorrichtungen vom geneigten Pfannentyp und Granuliertorrichtungen vom Trommeltyp. Der Gasstrommischer besteht aus einer Vorrichtung zum Mischen des Pulvers durch Fluidisierung des Pulvers mit einem Gas, z.B. Luft. Eine solche Vorrichtung  
20 ist z.B. im Handel erhältlich unter dem Namen AIRMIX.

Die feinen Flüssigkeitstropfen der wäßrigen Flüssigkeit haben vorzugsweise einen Durchmesser von nicht mehr als 300  $\mu$ m. Wenn der Teilchendurchmesser 300  $\mu$ m übersteigt,  
25 ist eine gleichmäßige Dispersion der wäßrigen Flüssigkeit schwierig und es kann dazu kommen, daß sich Klumpen einer hohen Dichte bilden. Feine Flüssigkeitstropfen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 300  $\mu$ m können z.B. gebildet werden durch Verwendung eines Verfahrens mit  
30 einer rotierenden Scheibe, mit Druckdüsen oder einer Zweistromdüse. Das Zweistromdüsenverfahren wird bevorzugt, weil es flüssige Tröpfchen mit einer sehr kleinen Teilchengröße mittels eines sehr einfachen Verfahrens ergibt.

Auch das Versprühen ist sehr wirksam und wünschenswert für die Zugabe der feinen Flüssigkeitströpfchen der wäßrigen Flüssigkeit zu dem Mittel. Es besteht jedoch keine besondere Einschränkung hinsichtlich der Methode der Zugabe,  
5 wenn gewährleistet werden kann, daß die Zugabe der wäßrigen Flüssigkeit in Form von feinen Tropfen erfolgt.

Das wasserabsorbierende Mittel (III) kann erhalten werden durch Pulverisieren und Granulieren der erhaltenen Mischung des wasserabsorbierenden Mittels (I) (die Mischung  
10 liegt in Form von Granulaten oder Agglomeraten vor) in der nachfolgend angegebenen Weise.

Die Pulverisierung und Granulierung kann durchgeführt werden unter Verwendung üblicher Pulverisiervorrichtungen,  
15 z.B. der NEW SPEED MILL, der FLASH MILL oder der SPEED MILL. Die Pulverisierung und Granulierung kann unmittelbar nach dem Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (I) mit der wäßrigen Flüssigkeit oder nach dem Stehenlassen  
20 der Mischung für einen gewissen Zeitraum durchgeführt werden.

Das so erhaltene wasserabsorbierende Mittel (III) besitzt verschiedene Vorteile gegenüber bekannten wasserabsorbierenden Harzen. So besitzt das wasserabsorbierende Mittel (III)  
25 z.B. eine hohe biologische und industrielle Sicherheit und es kann erhalten werden in einem vorteilhaften großtechnischen Verfahren, das keine Trocknungsstufe notwendig macht und wobei eine billige wäßrige Flüssigkeit verwendet wird.  
30 Es enthält einen kleinen Anteil an Feinteilchen und eine gleichmäßige Teilchengrößenverteilung. Es setzt das Gewicht kaum herab und verschmutzt die Umwelt nicht aufgrund von Staubanfall. Es besitzt eine gute Mischbarkeit, Dispergierbarkeit und Fließfähigkeit und es neigt nicht zur

Brückenbildung oder zum Verstopfen im Trichter. Zuzüglich dieser Eigenschaften besitzt das wasserabsorbierende Mittel (III) auch die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (I).

5  
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein wasserabsorbierendes Mittel (IV) angegeben, das erhältlich ist durch Mischen des wasserabsorbierenden Mittels (III) mit feinverteiltem Siliciumdioxid bzw. Kieselsäure. Dieses wasserabsorbierende Mittel (IV) zeigt keine bemerkenswerte Abnahme hinsichtlich der Fließfähigkeit, noch neigt es dazu, bei Feuchtigkeitssaufnahme zusammenzubacken, und es besitzt eine ausgezeichnete Handhabbarkeit und die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (III).  
10  
15

Die feinverteilte Kieselsäure kann die gleiche sein wie die, die verwendet wird zur Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels (II) aus dem wasserabsorbierenden Mittel (I).  
20

Die Menge der feinverteilten Kieselsäure liegt bei 0,01 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Mittels (III). Wenn die Menge weniger als 0,01 Gew.-Teil beträgt, wird kein Effekt durch die Zugabe beobachtet. Wenn die Menge oberhalb von 10 Gew.-Teilen liegt, wird kein entsprechender Effekt aufgrund der zugegebenen Menge mehr erhalten und die zugegebene Menge wird dann auch unwirtschaftlich.  
25

30  
Übliche Mischverfahren und Vorrichtungen können verwendet werden, um das wasserabsorbierende Mittel (IV) durch Vermischen des wasserabsorbierenden Mittels (III) mit feinverteilter Kieselerde herzustellen, und für dieses Verfahren bestehen keine besonderen Einschränkungen.  
35



Die wasserabsorbierenden Mittel (I), (II), (III) und (IV) gemäß der Erfindung besitzen sehr gute Eigenschaften und können in großtechnischer Weise in guter Produktivität hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel sind deshalb nicht teuer und können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z.B. verwendet werden als Absorbierungsmittel für Damenbinden, Papierwindeln usw., dann besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit pro Kosteneinheit ist viel höher als bei üblichen Produkten. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreundlich und sichern eine lange Anwendungszeit zu.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittel werden für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt, z.B. durch Mischen mit Papier oder Pulpe, oder Verteilen des Mittels zwischen Substraten aus Papier, Pulpe oder nichtgewebten Textilien, oder durch Verformen des Mittels zu einer Bahn.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. In diesen Beispielen sind die Prozentangaben und Teile als solche des Gewichts ausgedrückt, falls nichts anderes erwähnt ist.

#### B e i s p i e l 1

4000 Teile einer 43%igen wäßrigen Lösung eines Acrylat-salzmonomers, das sich zusammensetzt aus 74,95 Mol-% Natriumacrylat, 25 Mol-% Acrylsäure und 0,05 Mol-% Trimethylolpropantriacrylat, wurden polymerisiert in Gegen-

ORIGINAL INSPECTED

wart von 0,6 Teilen Ammoniumpersulfat und 0,2 Teil Natriumhydrogensulfit in einer Stickstoffatmosphäre bei 55 bis 80 °C, um ein gelartiges wasserhaltiges Polymer herzustellen. Das Polymer wurde getrocknet in  
5 einem Warmlufttrockner bei 180 °C, dann zerschlagen mittels eines Hammerbrechers und dann durch ein Sieb einer Maschengröße von 0,589 mm gegeben, um ein Pulver der entsprechenden Teilchengröße herzustellen (Pulver A). Die Teilchengrößenverteilung des Pulvers A war so, daß  
10 der Anteil an Teilchen, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,074 mm gesiebt werden konnten, bei 16,4 % lag.

100 Teile des Pulvers A, 2 Teile Glycerin  
15 und 2 Teile Ethanol wurden in einem Schaufelmischer gemischt und die Mischung wurde dann kontinuierlich in einem Schaufeltrockner wärmebehandelt. Die mittlere Verweilzeit in dem Schaufeltrockner betrug 20 min und die Temperatur des Materials am Auslaß des Trockners betrug  
20 190 °C. Als Ergebnis wurde ein wasserabsorbierendes Mittel (1) erhalten. Das Wasserabsorptionsverhältnis des Pulvers (A) und des wasserabsorbierenden Mittels (1) und die Bildung von "Fischaugen" wurde wie folgt bestimmt:

25 Das erhaltene Pulver A oder das wasserabsorbierende Mittel (1) in einer Menge von 0,2 g wurden gleichmäßig in einen Beutel aus einem nichtgewebten Stoff, der wie ein Teebeutel geformt war (40 mm x 150 mm) gegeben. Der  
30 Beutel wurde dann in eine 0,9%ige Salzlösung getaucht und das Gewicht des Beutels wurde im Abstand von 1 min und dann nach 10 min gemessen. Das Gewicht des Beutels allein nach der Absorption wurde als Standardwert verwendet und das Wasserabsorptionsverhältnis des wasser-

absorbierenden Mittels wurde berechnet gemäß der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} \text{Wasser-} & & \text{Gewicht (g) nach} \\ \text{absorptions-} & = & \text{der Absorption} \\ \text{verhältnis} & & \text{- Standardwert (g)} \\ 5 & & \hline & & \text{Gewicht (g) des wasser-} \\ & & \text{absorbierenden Mittels} \end{array}$$

Desweiteren wurde eine kleine Menge des Pulvers A oder des absorbierenden Mittels (1) auf ein mit Wasser benetz-  
10 tes Papier getropft und die Bildung von "Fischaugen" mit dem Auge bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Wasserabsorptionsgeschwindigkeit  
15 des wasserabsorbierenden Mittels (1) sehr viel höher ist als die des Pulvers A.

#### Vergleichsbeispiel 1

20 100 Teile des Pulvers A, das erhalten wurde gemäß dem Verfahren von Beispiel 1, wurdenvermischt mit 2 Teilen Glycerin in einem Schaufelmischer. Die Mischung wurde wärmebehandelt in einem Schaufeltrockner in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben, um auf die-  
25 se Weise ein Vergleichsmittel (1) herzustellen. Das Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (1) wurde in der gleichen Weise beurteilt wie in Beispiel 1 angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Vergleichsprobe (1) eine sehr  
30 viel höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit aufweist als das Pulver A, aber eine geringere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit besitzt als das wasserabsorbierende Mittel (1), das erhalten wurde gemäß dem Verfahren von Beispiel 1.  
35

ORIGINAL INSPECTED

B e i s p i e l 2

100 Teile des Pulvers A, das erhalten wurde nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 wurdenvermischt mit  
5 2 Teilen Glycerin, 4 Teilen Isopropanol und 4 Teilen Wasser in einem Zweiarmkneteter. Die Mischung wurde wärmebehandelt in einem Schaufeltrockner in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben, um auf diese Weise ein wasserabsorbierendes Mittel (2) herzustellen.

10

Die Eigenschaften des wasserabsorbierenden Mittels (2) wurden in der gleichen Weise bestimmt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

B e i s p i e l 3

Das Pulver A, das erhalten wurde wie in Beispiel 1 angegeben, wurde klassifiziert durch ein Sieb mit einer  
20 Maschengröße von 0,074 mm, um Teilchen der entsprechenden Größe zu erhalten, und die entsprechend größeren Teilchen auf dem Sieb abzutrennen. Die Teilchen, die durch das Sieb hindurchgesiebt wurden und die Teilchen, die auf dem Sieb verblieben, wurden gemischt in einem  
25 Gewichtsverhältnis von 2:1, um ein Pulver B herzustellen, das 66,7 Gew.% an Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 0,074 mm enthält.

100 Teile des Pulvers B wurdenmit 2 Teilen  
30 Glycerin, 4 Teilen Isopropanol und 4 Teilen Wasser gemischt, und dann wurde die Mischung wärmebehandelt in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 angegeben, um ein wasserabsorbierendes Mittel (3) herzustellen. Das wasserabsorbierende Mittel (3) wurde dann hinsichtlich der

5

Das Pulver C und das wasserabsorbierende Mittel (4) wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der gleichen Weise bestimmt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

### Vergleichsbeispiel 2

- Es wurde die Polymerisation in gleicher Weise durchgeführt wie in Beispiel 3, dann wurde Wasser durch azeotrope Destillation abgedampft, um die Menge des Wassers in den in Cyclohexan suspendierten wasserabsorbierenden Harzteilchen auf 42,9 Teile (Wassergehalt 30 Gew.%) pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzes einzustellen. Dann wurde eine Lösung von 1,1 g (entsprechend 3 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des wasserabsorbierenden Harzes) Trimethylolpropan in 2 g Wasser bei 73 °C hinzugegeben und die Mischung bei dieser Temperatur für 2 h gehalten. Die wasserabsorbierenden Harzteilchen wurden gesammelt aus der Aufschlammung mittels Filtration, bei vermindertem Druck und einer Temperatur von 80 °C getrocknet und dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm gegeben, um ein entsprechendes Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (2) entsprechender Größe herzustellen.
- Die Eigenschaften des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (2) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bestimmt und die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

25

### Vergleichsbeispiel 3

- 100 Teile des Pulvers C, erhältlich gemäß Beispiel 4, wurden in einen Reaktor gegeben und dann wurden 125 Teile Methanol hinzugefügt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 3 Teilen Trimethylolpropan in 25 Teilen Wasser hinzugegeben und vermischt. Der Reaktor wurde dann in einem Ölbad auf eine Temperatur von 110 °C gehalten, um den Inhalt des Reaktors zu trocknen und das Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (3) herzustellen.

35

Es wurde mehr als 1 h für die Trocknung der Probe benötigt.

Die Eigenschaften des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (3) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### B e i s p i e l 5

10

3 g von jeweils dem Pulver A und dem wasserabsorbierenden Mittel (1) gemäß Beispiel 1 und dem Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (1) gemäß Vergleichsbeispiel 1, dem Wasserabsorptionsmittel (2) gemäß Beispiel 2, des  
15 Pulvers B und des Wasserabsorptionsmittels (3) gemäß Beispiel 3 und des Pulvers C und des Wasserabsorptionsmittels (4) gemäß Beispiel 4 wurden gleichmäßig über Babypapierwindeln verteilt, die sich zusammensetzten aus einem nichtgewebten Textil, einer baumwollähnlichen  
20 Pulpe, einem wasserabsorbierenden Papier und einem wasserfesten Film, wobei die Windel ein Gewicht von 72 g aufwies, und dann wurden 100 ml einer 0,9-%igen Salzlösung zu der Papierwindel hinzugegeben. Nach dem Stehenlassen bei Raumtemperatur für 10 min wurden 10 Papier-  
25 handtücher (23 cm x 23 cm) einmal gefaltet und dann über die Papierwindel gelegt. Es wurde ein Gewicht von 10 kg auf die Handtuchanordnung gelegt und dann wurde die gesamte Anordnung für 1 min stehengelassen. Danach wurde die Menge der Salzlösung, die in die Papierhandtücher  
30 eingedrungen war, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

T a b e l l e 1

		Wasserabsorp- tionsverhält- nis nach		Menge von 0,9% ein- gedrunge- ner Salz- lösung (g)	Bildung von "Fisch- Augen" (**)
		1 min	10 min		
Bei- spiel 1	Pulver A	30	52	25,2	X
	Wasserab- sorptions- mittel (1)	55	67	2,3	○
Vergl.- bei- spiel 1	Vergleichs- Wasserab- sorptions- mittel (1)	45	61	8,5	○
Bei- spiel 2	Wasserab- sorptions- mittel (2)	53	65	1,8	○
Bei- spiel 3	Pulver B	21	39	-	X
	Wasserab- sorptions- mittel (3)	47	63	5,4	○
Bei- spiel 4	Pulver C	20	33	-	X
	Wasserab- sorptions- mittel (4)	48	63	2,2	○
Vergl.- bei- spiel 2	Vergleichs- Wasserab- sorptions- mittel (2)	40	45	-	△
Vergl.- bei- spiel 3	Vergleichs- Wasserab- sorptions- mittel (3)	42	47	-	○

(\*) : Die Bestimmung wurde nach folgender Standardmethode  
vorgenommen:

- : keine Bildung von "Fischaugen"  
△ : es wurden kaum "Fischaugen" gebildet  
X : es wurden "Fischaugen" gebildet



Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen, daß die Wasserabsorptionsmittel gemäß der Erfindung keine "Fischaugen" bilden, eine hohe Wasserabsorptionsgeschwindigkeit aufweisen und eine hohe Wasserrückhaltekraft aufweisen, und zwar selbst  
5 unter Druckbedingungen.

Die wasserabsorbierenden Mittel gemäß der Erfindung besitzen eine höhere Wasserabsorptionsgeschwindigkeit und höhere Wasserrückhaltekraft unter Druck als das Vergleichs-  
10 Wasserabsorptionsmittel (1), das erhalten wird durch alleinige Zugabe des mehrwertigen Alkohols.

#### B e i s p i e l 6

15 3 Teile Wasser wurden tropfenweise hinzugegeben zu 100 Teilen des wasserabsorbierenden Mittels gemäß Beispiel 1, und dann wurde die Mischung gerührt unter Verwendung eines SAND TURBO-Mischers. Die Mischung wurde aufgebrochen und granuliert, um das wasserabsorbierende Mittel 5 herzustellen.

20

Die Teilchengrößenverteilungen des wasserabsorbierenden Mittels (5) und des wasserabsorbierenden Mittels (1) wurden gemessen durch Verwendung eines Vibrationssiebes.

25 Das Wasserabsorptionsverhältnis und die Menge der Salzlösung, die in das Tuch eingedrungen ist, wurden gemessen in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 5 angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30 Die Ergebnisse zeigen, daß das granuliert Wasserabsorptionsmittel (5) eine stark herabgesetzte Menge an Feinpartikeln aufweist und daß kein Staubanfall bemerkt wurde und daß diese Probe die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Ausgangsmaterials (1) aufwies.

35

### B e i s p i e l 7

Das wasserabsorbierende Mittel (2), erhältlich nach Beispiel 2, wurde in eine HEAVY DUTY MATRIX gegeben und gerührt, und dann wurde Wasser in einer Menge von 4 Teilen pro 100 Teile des wasserabsorbierenden Mittels in Form von feinen Tröpfchen über eine Zweistromdüse auf das wasserabsorbierende Mittel (2) aufgesprüht. Der mittlere Durchmesser der flüssigen Tröpfchen betrug 100  $\mu$ m. Die Mischung wurde aufgebrochen und granuliert in einer FLASH-Mühle, um das wasserabsorbierende Mittel (6) herzustellen.

Die Teilchengrößenverteilung des wasserabsorbierenden Mittels (6) und des wasserabsorbierenden Mittels (2) wurden mittels eines Vibrationssiebes gemessen. Das Wasserabsorptionsverhältnis und die Menge der eingedrungenen Salzlösung wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 6 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

20

### Vergleichsbeispiel 4

Ein Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (4) in granulierter Form wurde erhalten in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 beschrieben, jedoch mit der Ausnahme, daß das Wasser in Form von relativ großen Tröpfchen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm auf das wasserabsorbierende Mittel gemäß Beispiel 2 gegeben wurde. Die Teilchengrößenverteilung des Vergleichs-Wasserabsorptionsmittels (4) wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 angegeben, gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

3523617

Tabelle 2

	Teilchengrößenverteilung(*)					Wasserabsorptionsverhältnis (nach 10 min)	Menge von eingedrungener Salzlösung (g)
	28 auf	28-48	48-100	100-200	200 durch		
Bei- spiel 6							
Wasserabsorptionsmittel (1)	-	25,1	36,4	22,1	16,4	67	2,3
Wasserabsorptionsmittel (5)	0,4	46,0	40,3	12,2	1,1	65	2,2
Bei- spiel 7							
Wasserabsorptionsmittel (2)	0,1	29,5	35,8	24,5	10,1	65	1,8
Wasserabsorptionsmittel (6)	0,4	45,8	42,7	10,5	0,6	63	1,7
Vergl.- bei- spiel 4							
Vergleichs-Wasserabsorptionsmittel (4)	17,8	21,4	36,1	18,5	6,2	-	-

(\*) 28 auf = Gew.% der Teilchen, welche auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm verbleiben  
 28-48 = Gew.% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,589 mm passieren, jedoch nicht ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,295 mm  
 48-100 = Gew.% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,295 mm, jedoch nicht ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,147 mm passieren  
 100-200 = Gew.% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,147 mm, jedoch nicht mit einer Maschenweite von 0,074 mm passieren  
 200 durch = Gew.% der Teilchen, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,074 mm passieren

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß das granuliert  
wasserabsorbierende Mittel, das hergestellt wurde durch  
Zugabe einer wäßrigen Flüssigkeit zu dem pulverigen  
wasserabsorbierenden Mittel, anschließendem Verrühren  
5 und Aufbrechen und Granulieren der erhaltenen Mischung,  
einen kleinen Anteil an Feinpartikeln und eine gleich-  
mäßige Teilchengrößenverteilung besitzt, keinen Staub  
verursacht und die Eigenschaften des wasserabsorbieren-  
den pulverigen Ausgangsmaterials beibehält.

10

#### B e i s p i e l 8

100 Teile des wasserabsorbierenden Mittels (1)  
nach Beispiel 1 wurden vermischt mit 2 Teilen der feinver-  
15 teilten Kieselsäure "Aerosil 200" mittels eines Mischers  
vom V-Typ, um das wasserabsorbierende Mittel (7) herzu-  
stellen.

1 g des wasserabsorbierenden Mittels (7) wurde in eine  
20 Petri-Schale mit einem Durchmesser von 100 mm gegeben und  
bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen.  
Die Petri-Schale wurde dann von Hand gekippt und  
die Zeit gemessen, die verging, bis das Pulver seine  
Fließfähigkeit verliert. Weiterhin wurde das Wasserab-  
25 sorptionsverhältnis des wasserabsorbierenden Mittels (7)  
und die Menge der eingedrungenen Salzlösung in der gleichen  
Weise wie in den Beispielen 1 und 5 angegeben be-  
stimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

30

#### B e i s p i e l 9

Die wasserabsorbierenden Mittel (8) und (9) wurden herge-  
stellt durch Vermischen von 100 Teilen des wasserabsor-  
bierenden Mittels (5) bzw. (6) gemäß den Beispielen 6

35

und 7 mit 3 Teilen bzw. 5 Teilen feinverteilter Kieselsäure bzw. Siliciumdioxid, und zwar in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 angegeben.

- 5 Die wasserabsorbierenden Mittel (8) und (9) wurden dann hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 angegeben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

T a b e l l e 2

	Fließfähig- keit-Bei- haltungzeit (h)	Wasserabsorp- tionsverhält- nis nach		Menge der ein- gedrungenen Salzlösung (g)
		1 min	10 min	
Bei- spiel 8	Wasserab- sorptions- mittel (1)	55	67	2,3
	Wasserab- sorptions- mittel (7)	56	68	2,3
Bei- spiel 9	Wasserab- sorptions- mittel (5)	53	65	2,2
	Wasserab- sorptions- mittel (6)	52	63	1,7
	Wasserab- sorptions- mittel (8)	55	67	2,1
	Wasserab- sorptions- mittel (9)	53	65	1,7

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die wasserabsorbierenden Mittel, die erhältlich sind durch Vermischen der pulverigen Wasserabsorptionsmittel mit einer feinverteilten Kieselsäure, keinen bemerkenswerten Ab-  
5 fall hinsichtlich der Fließfähigkeit aufweisen, auch nicht bei Feuchtigkeitsabsorption zusammenbacken und eine sehr gute Handhabbarkeit besitzen, und daß sie außerdem die sehr guten Eigenschaften des wasserabsorbierenden Ausgangspulvers besitzen.

10